

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/060797 A1

(51)国際特許分類: C01B 19/04

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/017021

(22)国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-378407
2002年12月26日 (26.12.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 佐竹正延 (SATAKE,Masanobu) [JP/JP]; 〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成五丁目9-15 Miyagi (JP). 大内憲明 (OUCHI,Noriaki) [JP/JP]; 〒981-0933 宮城県仙台市青葉区柏木二丁目3-17-302 Miyagi (JP). 武田元博 (TAKEDA,Motohiro) [JP/JP]; 〒981-3134 宮城県仙台市泉区桂三丁目15-2 Miyagi (JP). 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目一番三号 Tokyo (JP).

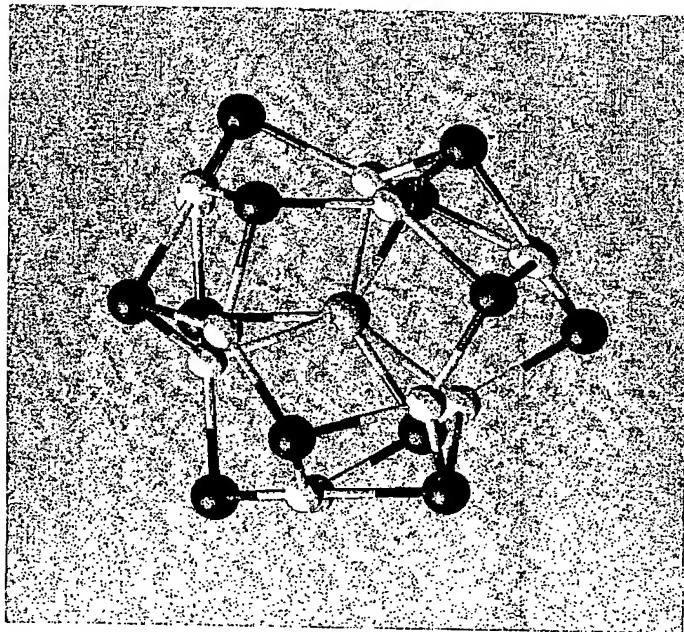
(72)発明者: 川添良幸 (KAWAZOE,Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成二丁目19-24 Miyagi (JP). 粕谷厚生 (KASUYA,Atsuo) [JP/JP]; 〒981-3122 宮城県仙台市加茂1丁目13番5号 Miyagi (JP).

(74)代理人: 志賀正武, 外 (SHIGA,Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: MULTIPLE PARTICLES AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54)発明の名称: 多重粒子及びその製造方法



(57) Abstract: A method for preparing hollow polyhedron particles consisting of atoms of a first element and atoms of a second element, characterized in that it comprises structuring atoms of the first element and the second element in a reversed micelle composed of a surfactant, to thereby synthesize hollow polyhedron particles. The method allows the synthesis of hollow polyhedron particles with simple and easy procedures.

WO 2004/060797 A1

(57) 要約: 本発明は、第1の元素原子及び第2の元素原子のみからなる中空多面体微粒子の製造にあたって、界面活性剤からなる逆ミセル中で前記第1の元素原子及び前記第2の元素原子を構造化させて中空多面体

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ

パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

多重粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は中空微粒子の製造方法に関するものであり、特に、ナノメートルオーダーの非常に粒径の小さい中空多面体微粒子の製造方法に関する。また、本発明は前記製造方法を用いて製造された新規な中空多面体微粒子にも関する。

背景技術

数個から数千個の原子からなるナノメートルオーダーの中空多面体微粒子は同一の原子からなるバルク結晶構造体とは異なる物性を示し、構成原子数、原子配列状態等によって当該物性が大きく変化するので、多様な用途に適合する「新素材」として幅広い観点から研究が行われている。

上記の中空多面体粒子としては既にC₆₀等のカーボンフラーレンが知られているが、カーボンフラーレンに次ぐ大気中で安定な中空多面体微粒子は未だ発見乃至創製されていない。また、カーボンフラーレンは気相成長法、アーク放電法等の高エネルギー消費手法で合成されているが、生成効率が低いために生産コストが極めて高く各種用途への実用化の障害となっている。

発明の開示

本発明の主目的は、高エネルギーを使用することなく、簡便な有機化学合成的手法により大量の中空多面体微粒子を合成することにある。

また、本発明の他の目的は、上記有機化学合成的手法により、新規な中空多面体微粒子を合成することにある。

本発明の目的は、第1の元素原子及び第2の元素原子のみからなる中空多面体微粒子の製造にあたって、界面活性剤からなる逆ミセル中で前記第1の元素原子及び前記第2の元素原子を構造化させて中空多面体微粒子を合成することによつ

て達成することができる。

具体的には、第1の元素原子及び第2の元素原子のみからなる中空多面体微粒子を製造するにあたって、本発明では、下記の工程：

界面活性剤、前記第1の元素原子を含む化合物、前記第2の元素原子を含む化合物を水性媒体に溶解又は分散させて水性溶液又は分散液を得る第1の工程；前記水性溶液又は分散液に油性媒体を加え水性相と油性相が直接接触する2相接触液を得る第2の工程；

前記2相接触液の前記油性相中に前記界面活性剤からなる逆ミセルを形成する第3の工程；及び

前記逆ミセル中で前記第1の元素原子及び第2の元素原子を構造化させて中空多面体微粒子を得る第4の工程

を必須に実施することにより、所望の中空多面体微粒子を容易に製造することができる。

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、前記第4の工程後、前記油性相から前記中空多面体微粒子を分離回収する第5の工程を更に実施することが好ましい。

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、前記第1の元素と前記第2の元素は同一の元素であってもよく、或いは、異なる元素であってもよい。

前記第1の元素と前記第2の元素が異なる場合は、前記第1の元素がCdであり、前記第2の元素がSeであることが好ましく、これにより、 $(CdSe)_{33}$ 又は $(CdSe)_{34}$ の化学式を有する新規な中空多面体微粒子を大量に且つ容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は実施例1で得られた生成物の光吸収スペクトルチャートである。

図2は実施例1で得られた生成物のマススペクトルチャートである。

図3は実施例1で得られた生成物の電子顕微鏡写真である。

図4は $(CdSe)_{33}$ 及び $(CdSe)_{34}$ の安定構造を示す第1の図である。

図5は $(CdSe)_{33}$ 及び $(CdSe)_{34}$ の安定構造を示す第2の図である。

図6は実施例1で得られた生成物のX線回折スペクトルチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の中空多面体微粒子の製造方法は、界面活性剤が形成する逆ミセル中の微小空間内で第1の元素と第2の元素とを構造化させて当該第1の元素と当該第2の元素のみからなる中空多面体微粒子を製造することを技術思想の根幹としている。以下、まず本発明の製造方法を構成する各要素の定義を行った上で、本発明の製造方法の具体的な実施工程について詳述する。

用語の定義：

(1) 中空多面体微粒子

本発明における「中空多面体微粒子」とは、内部に中空部分を有する非常に微細な独立した粒子を意味しており、当該粒子は多面体構造を有する非常に薄い殻により前記中空部分を外界から峻別している。前記多面体構造は必ずしも正多面体でなくともよく、三角形、四角形、五角形等の各種の多角形によりその表面が形成されているものであればよい。

本発明の中空多面体微粒子は、当該微粒子を構成する最遠の2原子間の距離が0.1~20nm、好ましくは0.5~10nm、より好ましくは0.8~5.0nm、特に好ましくは1.0~3.0nmのサイズを有する。中空多面体微粒子の形状は特に制限されるものではなく、立方体、直方体、円筒体、板状体、略球体等の様々な形状であってもよい。中空多面体微粒子が略球体の場合は、当該球体の直径が上記のサイズに相当する。

また、本発明の中空多面体微粒子中の内部空間は1又は2以上の原子を包含することが可能な大きさの体積を有することが好ましい。前記内部空間に少なくとも1つの原子を包含することにより、当該原子を包含しない場合に比べて微粒子自体の物理的特性を変化させることが可能となる。

なお、本発明の中空多面体微粒子は、当該微粒子を構成する1又は2以上の元

素原子のバルク結晶のクラスターとは異なり、内部空間は当該元素原子によって充填されていない。すなわち、本発明の中空多面体微粒子は当該微粒子を構成する元素原子の殻構造のみを有しており、その内部は完全に中空である。中空多面体微粒子の内部空間は、必ずしも外部から完全に遮蔽されている必要はなく、当該内部空間の一部は外界と連通していてもよいが、好ましくは完全に外界から遮蔽される。

(2) 構造化

本発明における「構造化」とは、構成要素を集積して立体的な構造体を構築することを意味しており、具体的には、第1の元素原子及び第2の元素原子のある単位を集積して殻構造を構成することにより最終的に中空多面体微粒子を構築することを意味する。

ここで第1の元素原子と第2の元素原子の「単位」は、第1の元素原子単独、第2の元素原子単独、或いは、第1の元素原子と第2の元素原子の組み合わせのいずれであってもよいが、第1の元素と第2の元素が異なる元素の場合は、第1の元素原子と第2の元素原子の組み合わせとすることが好ましく、特に、1個の第1の元素原子と1個の第2の元素原子の組み合わせが殻構造の幾何学性の面から好ましい。例えば、第1の元素原子としてCd、第2の元素原子としてSeを使用する場合は、CdSeの組み合わせを「単位」として構造化することにより中空多面体微粒子を構成することができる。

(3) 界面活性剤

本発明における「界面活性剤」とは、表面活性効果を有する周知の物質であって、特に、親水性基と疎水性基を1つの分子中に備える通常のタイプの界面活性剤を意味する。一般に、界面活性剤は、当該界面活性剤分子中の親水性基と疎水性基の分子量の比に依存して、水性相中でミセルを形成するか、或いは、油性相中で逆ミセルを形成するかが決定される。本発明の製造方法で使用される界面活性剤としては、逆ミセルを形成可能なタイプのものが使用される。

本発明の具体的な実施工程：

(1) 第1の工程

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、まず、界面活性剤、前記第1の元素原子を含む化合物、前記第2の元素原子を含む化合物を水性媒体に溶解又は分散させることにより水性溶液又は分散液を得る第1の工程が行われる。

第1の工程で使用される具体的な水性媒体の種類は第1の元素、第2の元素、及び／又は、界面活性剤の種類に応じて決定される。水性媒体としては、これらに限定されるものではないが、水；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類；等を使用することができる。水性媒体としては水、アルコール類が好ましい。特に、アルコール類は後述する第3の工程における界面活性剤による逆ミセルの形成を促進する作用があるので、水とアルコール類の混合媒体が水性媒体として特に好ましい。

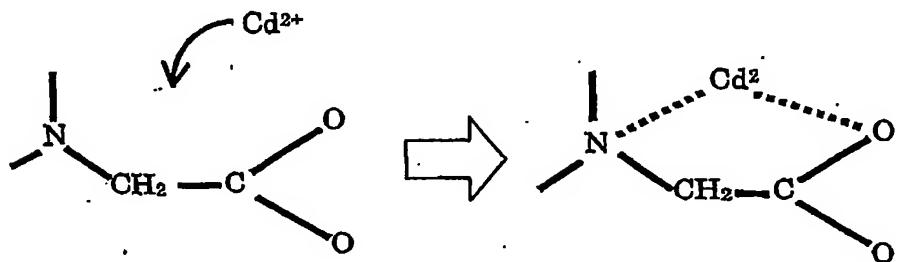
第1の元素としては、これらに制限されるものではないが、第II族～第VII族元素が好ましく、Cd、Zn等の2価の陽イオンを形成可能なII族元素がより好ましく、特にCdが好ましい。第2の元素についても、特に制限はないが、第II族～第VII族元素が好ましく、S、Se、Te等の2価の陰イオンを形成可能なVI族元素がより好ましく、特にSeが好ましい。したがって、第1の元素及び第2の元素が異なる場合は、特に、CdとSeの組み合わせが好ましい。第1の元素及び第2の元素が同一の場合は異なる見掛けの酸化数を形成することの可能なC、Si、Ge等のIV族元素が好ましく、特にSiが好ましい。

第1の元素原子を含む化合物の形態には特に制限はないが、水性媒体への溶解性の点で第1の元素原子をイオン種、特に陽イオン、として供給することの可能な化合物が好ましく、例えば第1の元素原子を陽イオンとして含む塩が好ましい。例えば、第1の元素原子としてCdを使用する場合はCdSO₄等を使用することができる。CdSO₄は水への溶解度が高い(76.7g/100g水)ので特に

好ましい。同様に、第2の元素原子を含む化合物の形態には特に制限はないが、水性媒体への溶解性の点で第2の元素原子をイオン種、特に陰イオン、として供給することの可能な化合物が好ましく、例えば第2の元素原子を陰イオンとして含む塩が好ましい。例えば、第2の元素原子としてSeを使用する場合はNa₂SeSO₃等を使用することができる。

第1の元素原子を含む化合物として第1の元素原子を陽イオンとして供給する塩等の化合物を使用し、第2の元素原子を含む化合物として第2の元素原子を陰イオンとして供給する塩等の化合物を使用する場合は、両者を混合すると直ちに第1の元素原子と第2の元素原子が反応して巨大粒子が生成することがあるので、当該反応を防止するためにキレート化剤を共存させることが好ましい。キレート化剤は第1の元素原子及び／又は第2の元素原子を包囲し環構造を構成して安定化することによって、反応系中のフリーの第1の元素原子及び／又は第2の元素原子の存在割合を著しく低減し、第1の元素原子及び第2の元素原子の反応を遅延させ、巨大粒子の生成を抑制することが可能である。

例えば、第1の元素原子としてCdを使用する場合は、キレート化剤としてSNTA(N(CH₂COONa)₃)を共存させることが好ましい。これにより、下記に概念的に示すように水性媒体中に存在するCd²⁺イオンがSNTAのN原子及びO原子との配位結合により環構造を形成して安定化するので、水性媒体中のフリーのCd²⁺量を激減させてCd²⁺の水性媒体中での反応速度を著しく低下させることができる。



界面活性剤としては、油性相中で逆ミセルを形成しうる限り、ノニオン性、カチオン性、アニオン性、両性の各種の界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤としては、例えば、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキル硫酸塩、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルエーテル硫酸塩、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルアリールエーテル硫酸塩等のスルフェート型アニオン性界面活性剤；C₁₂～C₂₂飽和及び不飽和アルキルスルホン酸塩、C₈～C₂₂飽和及び不飽和アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩等のスルホネート型アニオン性界面活性剤；C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和脂肪酸塩、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルグルタミン酸塩等のカルボン酸型アニオン性界面活性剤；C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルリン酸塩、POEモノ又はジC₈～C₁₂飽和及び不飽和アルキルエーテルリン酸塩、C₈～C₁₂飽和及び不飽和アルキルアリールエーテルリン酸塩等のホスフェート型アニオン性界面活性剤；C₈～C₁₂飽和及び不飽和アルキルアミン等のアルキルアミン型アニオン性界面活性剤；C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルアンモニウムクロライド、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルエーテルアンモニウムクロライド等のアンモニウム型カチオン性界面活性剤；C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルジメチルベンザルコニウムクロライド、オクチルフェノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のベンザルコニウム型カチオン性界面活性剤；ジC₈～C₁₂飽和及び不飽和アルキルジアミノエチルベタイン、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルジメチルベンジルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤；C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキルジメチルベンジルグリシン等のグリシン型両性界面活性剤；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、C₁₂～C₁₈飽和及び不飽和アルキル・ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル等のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー型非イオン性界面活性剤；ソルビタンC₁₂～C₁₈脂肪酸エステル、POE-ソルビタンC₁₂～C₁₈脂肪酸エステル等の糖エステル型非イオン性界面活性剤；POE-C₁₂～C₁₈脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル型非イオン性界面活性剤；POE-C₈～C₁₂飽和及び不飽和アルキルエーテル、POE-C₈～

C₁₂飽和及び不飽和アルキルフェニルエーテル等のPOEエーテル型非イオン性界面活性剤；POE変性シリコーン等のシリコーン系非イオン性界面活性剤等の周知の界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤は1種類のみが使用されてもよく、また、2種類以上が組み合わされて使用されてもよい。

本発明で使用する界面活性剤は、水性媒体中に容易に溶解又は分散するタイプのものが好ましい。また、本発明で使用する界面活性剤は後述する第2の工程において水性相と油性相との直接接触を阻害せず、更に、油性相中で大量の逆ミセルを容易に形成するものが好ましい。そのような好ましい特性を備えた界面活性剤としては、例えば、C₈～C₂₂長鎖飽和アルキル基を有する1次元アニオン性界面活性剤を挙げることができ、特に、親水性基としてNH₂一基を、疎水性基としてオクチル基(CH₃(CH₂)₇)、デシル基(CH₃(CH₂)₉)、ドデシル基(CH₃(CH₂)₁₁)等を備えた長鎖飽和アルキルアミンを挙げができる。

また、後述する第2の工程において界面活性剤が形成する逆ミセル内の空間の大きさは界面活性剤分子自体の大きさに依存する傾向があるので、適当な分子長の界面活性剤を選択することにより、逆ミセル中の微小反応空間の直径を制御することが可能である。例えば、C—C、C—H、C—N及びN—Hの結合距離をそれぞれ1.54オングストローム、1.10オングストローム、1.47オングストローム、1.00オングストロームとするとデシルアミン(CH₃(CH₂)₉NH₂)の分子長は約1.8nmとなるので、逆ミセル中の微小空間を直径約2nm未満の球形空間とすることができる。このように界面活性剤を適切に選択することにより、最終的に製造される中空多面体微粒子のサイズを制御することが可能である。

第1の元素原子を含む化合物、第2の元素原子を含む化合物及び界面活性剤の水性媒体への溶解又は分散は、マグネティックスターラー等の攪拌子を用いた接触型の混合攪拌装置、コロイドミル、ホモジナイザー等の回転子—固定子型混合攪拌装置、或いは、超音波等を用いた非接触型の混合攪拌装置等の周知の攪拌混合技術を用いて行うことができる。

第1の元素原子を含む化合物、第2の元素原子を含む化合物及び界面活性剤の

水性媒体への具体的な添加方法は特に制限されるものではなく、これらは、それぞれ、水性媒体中にそのまま添加されてもよく、或いは、予め少量の水性溶液又は水性分散液の形態とされた後で前記水性媒体に添加されてもよい。第1の元素原子を含む化合物及び／又は第2の元素原子を含む化合物の少量の水性溶液又は水性分散液を予め製造する場合は、第1の元素原子並びに第2の元素原子の当該液中の状態を制御するために当該水性溶液又は水性分散液のpHを予め所定範囲とすることが好ましい。

第1の元素原子を含む化合物、第2の元素原子を含む化合物及び界面活性剤の水性媒体への添加順序も特に制限されるものではなく、例えば、第1の元素原子を含む化合物（或いはその水性溶液又は水性分散液）と界面活性剤との混合物を水性媒体に添加した後に第2の元素原子を含む化合物（或いはその水性溶液又は水性分散液）を添加することができる。

第1の元素原子を含む化合物、第2の元素原子を含む化合物及び界面活性剤を水性媒体に溶解又は分散させて得られた水性相の温度は所定範囲に制御されることが好ましい。過剰に高温では第1の元素原子と第2の元素原子の反応速度が増大し巨大粒子が生成するおそれがあり、その一方で、過剰に低温では第1の元素原子を含む化合物と第2の元素原子を含む化合物の水性媒体への溶解又は分散速度が低下するので、適度な範囲に水性相の温度を制御することが好ましい。具体的な温度範囲は、第1の元素、第2の元素、界面活性剤の種類及びその他の要素に依存するが、典型的には、15°C～80°C、より典型的には20°C～75°C、特に典型的には25°C～75°Cの範囲で制御される。

上記水性相がキレート化剤を含む場合は、当該水性相のpHについても適度な範囲に制御することが好ましい。具体的なpH範囲は、第1の元素、第2の元素、キレート化剤の種類及びその他の要素に依存するが、例えば、第1の元素がCdであり、キレート化剤としてSNTAを使用する場合には、キレートの安定性を確保するために典型的には8～12、より典型的には9～11の範囲でpHが制御される。具体的には、必要に応じて、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、酢酸、クエン酸等の酸、或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アン

モニア等の塩基を添加することにより、水性相のpHを調整することができる。

(2) 第2の工程

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、次に、第1の工程で得られた水性相に油性媒体を加え水性相と油性相が直接接触する2相接触液を得る第2の工程が行われる。

第2の工程で使用される具体的な油性媒体の種類は第1の元素、第2の元素、及び／又は、界面活性剤の種類に応じて決定される。油性媒体としては、これらに限定されるものではないが、オリーブ油、ヒマシ油等の植物性油；ペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、流動パラフィン等の飽和炭化水素；ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族系炭化水素；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸2-オクチルドデシル等のエステル類；イソステアリルアルコール等の高級アルコール；ステアリン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン油；等を使用することができる。

第2の工程では、水性相への油性媒体への添加後に、水性相と油性相とが界面活性剤を介すことなく直接接触する状態を得ることが必要である。水性相と油性相とが直接接触することにより、水性相中の界面活性剤が第1の元素原子及び第2の元素原子と共に油性相中に移動することが可能となる。

水性相への油性媒体への添加は水性相の形成直後に行うことが好ましい。第1の元素原子を含む化合物、第2の元素原子を含む化合物及び界面活性剤を水性媒体へ溶解又は分散させて水性相を形成した直後から、第1の元素原子と第2の元素原子の反応が当該水性相中で開始されるので、水性相の形成直後に油性媒体を添加することにより、過剰な連鎖反応を防止して第1及び第2の元素原子を界面活性剤と共に油性相中へ速やかに移動させることができるとなる。

水性相と油性相が直接接触する2相接触液は、連続水性相と連続油性相とが上下に層を形成して直接接触して存在する状態が好ましいが、必要に応じて、マグネットイックスターラー等の攪拌子或いは超音波等を用いて2相接触液を混合攪拌

を行ってもよい。

2相接触液の温度は界面活性剤のクラフト点以上の温度であることが好ましい。2相接触液の温度をクラフト点以上とすることにより、後述する第3の工程における油性相中の逆ミセルの形成を促進することができる。2相接触液の具体的な温度範囲は界面活性剤の種類及びその他の要素に依存するが、典型的には、15°C以上、より典型的には20°C以上、特に典型的には25°C以上の範囲に制御される。なお、クラフト点での2相接触液の油性相中の界面活性剤濃度は近似的に臨界(逆)ミセル濃度に等しい。

(3) 第3の工程

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、次に、第2の工程で得られた2相接触液の油性相中で界面活性剤からなる逆ミセルを形成する第3の工程が行われる。

逆ミセル形成中の油性相の温度は、界面活性剤のクラフト点以上の温度であり、且つ、逆ミセルの形成を阻害しない温度以下とされることが好ましい。あまり高温であると、油性相中の逆ミセル同士の衝突頻度が高まり、逆ミセルが破壊されるので好ましくない。逆ミセル形成中の油性相の具体的な温度範囲は、界面活性剤の種類及びその他の要素に依存するが、典型的には、15°C～80°C、より典型的には20°C～75°C、特に典型的には25°C～75°Cの範囲で制御される。例えば、界面活性剤としてデシルアミンを使用する場合は油性相の温度は25°C～60°Cに制御される。

逆ミセルは水性相から油性相中に移動した界面活性剤によって形成され、当該逆ミセル中の微小空間内に第1の元素原子と第2の元素原子が取り込まれる。逆ミセル中の微小空間は水性相であるので、第1の元素原子と第2の元素原子は共に親水性の状態であることが好ましく、その場合、当該微小空間内に第1の元素原子と第2の元素原子を集中的に取り込むことができる。第1の元素原子と第2の元素原子の親水性の状態としては、各元素原子のイオン形、或いは、第1及び第2の元素原子からなる水溶性の組合せを挙げることができる。

油性相の温度を界面活性剤のクラフト点以上に加熱することにより逆ミセルの形成はほぼ自動的に行われる所以、逆ミセル形成のための他の特別な処理は不要であるが、必要であれば、水性相又は油性相の容量比を所定範囲とするために水性媒体又は油性媒体を追加してもよい。

(4) 第4の工程

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、次に、第3の工程で形成された逆ミセル中で第1の元素原子及び第2の元素原子を構造化させて中空多面体微粒子を得る第4の工程が行われる。

逆ミセル中の微小空間に取り込まれた第1の元素原子と第2の元素原子はそれぞれ単独で構造化されて中空多面体微粒子の殻構造を形成していくか、或いは、所定の割合で組み合わされてある単位を形成し、当該単位が構造化されて中空多面体微粒子の殻構造を形成すると考えられる。どちらの構造化が行われるかは、第1の元素及び第2の元素の種類、並びに、他の要素に依存する。

逆ミセル中の微小空間内で形成された殻構造は徐々に成長するが、最終的には当該微小空間のサイズに制限されて、非常に微小なサイズの中空多面体微粒子を形成する。どのような幾何学構造乃至組成の中空多面体微粒子が形成されるかは、第1の元素及び第2の元素の種類、並びに、当該幾何学構造の安定性等に依存する。例えば、第1の元素及び第2の元素としてそれぞれCd及びSeを使用した場合は $(CdSe)_{33}$ 及び $(CdSe)_{34}$ の化学式で表される中空多面体微粒子が形成される。これは、Cd及びSeのみからなる中空多面体微粒子はCd及びSe原子に固有の数（マジックナンバー）で安定化することを示している。このように、本発明では、使用する元素の種類に依存した安定構造を有する中空多面体微粒子を製造することができる。

典型的には、第4の工程は上記第3の工程から連続して行われる。第4の工程は第3の工程において形成された逆ミセル中で中空多面体微粒子が完全に生成するまで継続されるが、典型的には10分～2時間、より典型的には10分から1時間、さらに典型的には10分から30分間の間、2相接触液の油性相の温度を

第3の工程と同様に制御して反応が継続される。

(5) 第5の工程

本発明の中空多面体微粒子の製造方法では、第4の工程後に、油性相から生成した中空多面体微粒子を分離回収する第5の工程が行われることが好ましい。

典型的には、第5の工程は、分液漏斗等を用いて2相接触液から油性相を分離し、更に、当該油性相を濾過、遠心分離等により固液分離して界面活性剤が付着した中空多面体微粒子を回収することにより行われる。その後、必要に応じて中空多面体微粒子から界面活性剤を除去し、乾燥することにより中空多面体微粒子粉体を得ることができる。

なお、中空多面体微粒子の表面に意図的に界面活性剤を残存させることによって、中空多面体微粒子の表面に界面活性剤による化学修飾を施した形態とすることが可能である。このように中空多面体微粒子の表面特性を変化させることによって、中空多面体微粒子を規則的に配列させることができる。例えば、第1の元素及び第2の元素として、それぞれ、Cd及びSeを使用し、界面活性剤としてデシルアミンを使用した場合は、デシルアミン分子を介して $(CdSe)_{33}$ 及び $(CdSe)_{34}$ の粒子を規則的に配列させることができる。

実施例

以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$(CdSe)_{33}$ 及び $(CdSe)_{34}$ 中空多面体微粒子の合成：

本実施例では、第1の元素としてCd、第2の元素としてSeを用いて、中空多面体微粒子を製造した。本実施例で使用した原料は以下のとおりである。

第1の元素原子を含む化合物：CdSO₄

第2の元素原子を含む化合物：Na₂SeSO₃

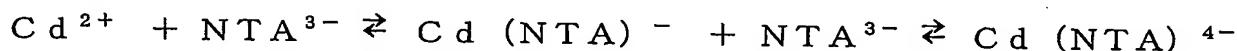
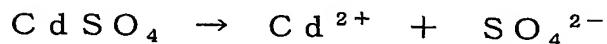
界面活性剤：飽和長鎖アルキルアミン

実施例 1

(1) 溶液Aの調製

7 ml の水に 2. 75 mmol の CdSO₄ を溶解させ、更に、キレート化剤として、3. 5 mmol のニトリロ三酢酸三ナトリウム (NTA : N(CH₂COONa)₃) を溶解し、室温で 5 分攪拌して溶液Aを調製した。

下記化学式で概念的に示されるように、溶液A中では反応系中のフリーの Cd²⁺ と NTA がキレートを形成するので、水性媒体中での Cd²⁺ の濃度は僅かである。



また、これにより、 Cd²⁺ イオンを含む水性溶液中におけるアルカリ性条件下での Cd(OH)₂ の発生を防止することができる。

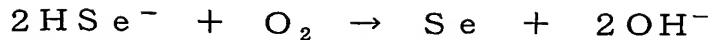
(2) 溶液Bの調製

17 ml の水に 0. 8612 mmol の粉末セレン及び 4. 247 mmol の亜硫酸ナトリウム (Na₂SO₃) を溶解させ、90°Cの温度に 2 日間維持しつつ攪拌することにより溶液Bを調製した。溶液B中での化学反応は以下の反応式によって概念的に表すことができる。



Na₂SO₃ は Se をイオン化するための還元剤として機能した。

なお、 HS e⁻ イオンは空気中の酸素と下記：



の反応を起こすので、pHの上昇と共に溶液B中のイオン濃度が減少する。したがって、本実施例では溶液Bの周囲を不活性ガスにより充満させ空気との接触を回避した。

(3) 溶液Aと界面活性剤の混合液の調製

次に、マグネットスターラーを備えた三角フラスコ中で14mlの溶液Aと4mmolの界面活性剤を混合し、更に、10mlのメタノール及び10mlの塩酸及び10mlの水を混合した。界面活性剤としては、デシルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$)を使用した。

デシルアミンは親水性基(NH_2-)と疎水性基($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$)の分子量の比が親水性基:疎水性基=16:141と、疎水性基の割合が大きいので油性相中で逆ミセルを形成するのに有利である。また、デシルアミンは水に容易に溶解するので、水性相中に大量に溶解させておくことができ、後の工程で油性相中に大量の逆ミセルを形成することが可能となる。

溶液A、デシルアミン、メタノール及び塩酸の混合中、三角フラスコをホットプレート上で加熱することにより、混合溶液の温度を40°C~60°Cの範囲とした。混合中、マグネットスターラーにより混合溶液を攪拌させて混合溶液の温度の均一性を確保した。塩酸の混合により混合溶液のpHを9~11のアルカリ性に維持した。混合溶液の攪拌を25分維持した。

(4) 溶液Bとの混合

上記混合溶液に12mlの溶液Bを加えた。これにより、系中のCdイオンとSeイオン(正確にはHSe⁻イオン)が反応してCdSeが形成される。Cdイ

オノンはS T N Aによりキレート化されており、Seイオン濃度も低いので、CdイオンとSeイオンの反応速度はかなり遅いと考えられるが、CdSeの成長が進行するので、直ぐに次の工程に移った。

(5) 油性媒体の混合

上記混合溶液への溶液Bの添加直後に、油性媒体として30m1のトルエンを混合することにより、連続水性相と連続油性相とが直接接触している2相分離液を得た。さらに、水性相に30m1の蒸留水を加えた。トルエンの混合直後から2相分離液中の油性相中にデシルアミンによる逆ミセルの形成が確認された。2相分離液の温度を40°C～60°Cの範囲に維持した。

(6) 生成物分離

25分後、三角フラスコ中の2相分離液を分液漏斗に移し、水性相と油性相を分離した。油性相を遠心分離機にかけて得られた沈降物を分離して黄緑色の粉体を8mg得た。

実施例2

実施例1のデシルアミンをオクチルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$)に代えた以外は実施例1と同一の条件で実施例1を繰り返して粉体生成物を製造した。

実施例3

実施例1のデシルアミンをドデシルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$)に代えた以外は実施例1と同一の条件で実施例1を繰り返して粉体生成物を製造した。

(CdSe)₃₃及び(CdSe)₃₄中空多面体微粒子の同定：

(1) 光吸收スペクトル分析

実施例1で得られた生成物の5mgを20m1のトルエンに溶解させ、2.0eV～4.5eVの範囲で光吸收スペクトル図を得た。結果を図1に示す。バル

クのCdSeは1.7eVに吸収を有するが、実施例1における生成物は3.0eVに吸収ピークを有するのでバルクのCdSeとは異なる化合物であることが確認できた。吸収スペクトルの鋭さは試料が原子レベルで单一であることを示している。

(2) 質量分析

実施例1で得られた生成物について、飛行時間型法を用いて直線方式の条件でマススペクトル分析を行った。測定試料は生成物のトルエン溶液を分光計の標的プレートに滴下して乾燥することにより調製された。なお、生成物の表面に付着している界面活性剤のデシルアミンは窒素レーザーの照射により揮散・除去した。結果を図2に示す。

図2のピーク幅はCdとSeの二項アイソトープ分布を示している。 $n = 1_3$ に強いピークが現れ、 $n = 3_3$ と $n = 3_4$ に鋭いピークが観察された。なお、 $n = 1_9$ にも弱いピークがみられた。したがって、それぞれのピークは(CdSe)_{1_3}、(CdSe)_{3_3}、(CdSe)_{3_4}並びに(CdSe)_{1_9}と同定された。図2は、(CdSe)_{3_3}及び(CdSe)_{3_4}が豊富に生成したことを示している。

(3) 電子顕微鏡分析

実施例1で得られた生成物について、透過型を用いて400KVの条件下で電子顕微鏡分析を行った。電子顕微鏡写真を図3に示す。図3には粒径2nm未満の非常に微細な粒子が幾つか存在しており、バルク結晶に見られる格子縞は確認されなかった。これにより、実施例1ではCdSeバルク結晶粒子ではない(CdSe)_{3_3}及び(CdSe)_{3_4}粒子が実際に生成していること、並びに、当該粒子の粒径が約1.2~1.7nmであることが判明した。

(4) 理論計算

(疑似ポテンシャル法)の条件下で第1原理の理論計算を行うことにより、(CdSe)_{3_3}及び(CdSe)_{3_4}の構造安定性を計算したところ、4員環及び6員

環を組み合わせた表面構造を有する図4及び図5の籠状の中空多面体粒子構造が安定であることが予測された。粒子が安定となるCdSeの分子数として33、34以外にも13等が存在することが予測されたが、実際に図2のマススペクトルチャートでは(CdSe)₃₃及び(CdSe)₃₄以外に(CdSe)₁₃のピークが存在するので理論計算の正確性が裏付けられた。これにより(CdSe)₃₃及び(CdSe)₃₄が中空多面体微粒子であることが確認できた。また、(CdSe)₃₄粒子の最大粒径は1.45nmと予測されたが、これは電子顕微鏡による実際の観測データである約1.2~1.7nmと良好に一致した。

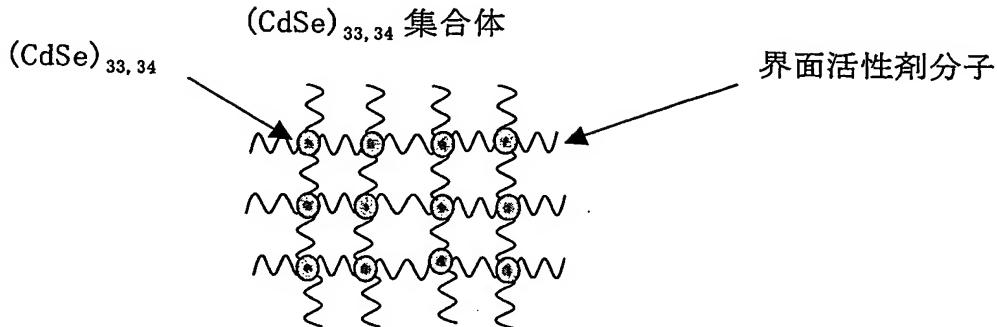
(5) X線回折測定

実施例1で得られた生成物について、乾燥させた試料を用いて粉末の条件下でX線回折測定を行った。X線源はCu-K α を使用した。結果を図6に示す。図6にはバルクのCdSe結晶に現れる $2\theta = 25^\circ$ 付近のWurzite又はZincblend型結晶ピークは確認されないので生成物はバルクCdSe結晶ではないことが再確認された。

図6には、 $2\theta = 20^\circ$ 以下の領域に幾つかの強いピークがみられる。3.75°の最初のピークは次の4つの高次ピークの基礎ピークである。最初のピークを単純な立方構造の[100]反射と仮定すると生成物粒子間の距離は2.37nmと計算された。これは、(CdSe)₃₃及び(CdSe)₃₄粒子のサイズよりもかなり大きいので、当該粒子の表面に付着している界面活性剤が何らかの影響を与えているものと思われた。

そこで、分子長の異なる界面活性剤を使用している実施例2及び3の生成物についても上記と同一の条件下でのX線回折測定を行った。その結果、実施例2及び3の生成物では(CdSe)₃₃及び(CdSe)₃₄粒子の間隔は、それぞれ、2.05nm及び2.72nmであった。これにより、この粒子間距離の変化が界面活性剤分子長の違い(オクチルアミン: 約1.0nm、デシルアミン: 約1.2nm、ドデシルアミン: 約1.5nm)に由来するものであり、下記概念式で

表されるように $(\text{CdSe})_{33}$ 及び $(\text{CdSe})_{34}$ 粒子の間に界面活性剤分子がスペーサーとして存在していることが確認された。



$(\text{CdSe})_{33}$ 及び $(\text{CdSe})_{34}$ 中空多面体微粒子の光電効果の測定：

Ti 電極上に（電気泳動法）により界面活性剤を除去した $(\text{CdSe})_{33}$ 及び $(\text{CdSe})_{34}$ 粒子を堆積させて、キセノンランプ光下、セレノチオスルフィトナトリウム溶液中で光電効果を測定した。Pt 対電極上で 0.55 V の光電効果が観察された。

産業上の利用可能性

本発明の中空多面体微粒子の製造方法は室温レベルで操作が可能な有機化学的合成法であるので、物理的な気相成長法等の高エネルギー消費型合成法とは異なり穏和な条件下で、且つ、高効率で大量に中空多面体微粒子を製造することができる。

本発明の製造方法を用いて得られた $(\text{CdSe})_{33}$ 及び $(\text{CdSe})_{34}$ の化学式で表される中空多面体微粒子は大気中で安定なナノ微粒子であり、これまで合成されたことがない新規物質である。このように、本発明の製造方法を使用することにより、カーボンフラーレン以外の大気中で安定な中空多面体微粒子を実際に合成することができる。

そして、 $(\text{CdSe})_{33}$ 及び $(\text{CdSe})_{34}$ の化学式で表される中空多面体微粒子はバルクの CdSe 結晶とは異なる電子状態を有しており、新規な機能性材

料として各種の用途に、特に半導体として、使用することができる。特に、 $(C_{dSe})_{33}$ 及び $(C_{dSe})_{34}$ は規則的に配列させることができるのでナノ分子回路素子として使用することが可能である。

請求の範囲

1. 第1の元素原子及び第2の元素原子のみからなる中空多面体微粒子の製造方法であって、界面活性剤からなる逆ミセル中で前記第1の元素原子及び前記第2の元素原子を構造化させることを特徴とする中空多面体微粒子の製造方法。

2. 第1の元素元素及び第2の元素元素のみからなる中空多面体微粒子の製造方法であって、下記の工程：

界面活性剤、前記第1の元素原子を含む化合物、前記第2の元素原子を含む化合物を水性媒体に溶解又は分散させて水性溶液又は分散液を得る第1の工程；

前記水性溶液又は分散液に油性媒体を加え水性相と油性相が直接接触する2相接触液を得る第2の工程；

前記2相接触液の前記油性相中に前記界面活性剤からなる逆ミセルを形成する第3の工程；及び

前記逆ミセル中で前記第1の元素原子及び第2の元素原子を構造化させて中空多面体微粒子を得る第4の工程

を含むことを特徴とする中空多面体微粒子の製造方法。

3. 前記第4の工程後、前記油性相から前記中空多面体微粒子を分離回収する第5の工程を更に含む、請求の範囲第2項記載の中空多面体微粒子の製造方法。

4. 前記第1の元素と前記第2の元素が同一の元素であることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の中空多面体微粒子の製造方法。

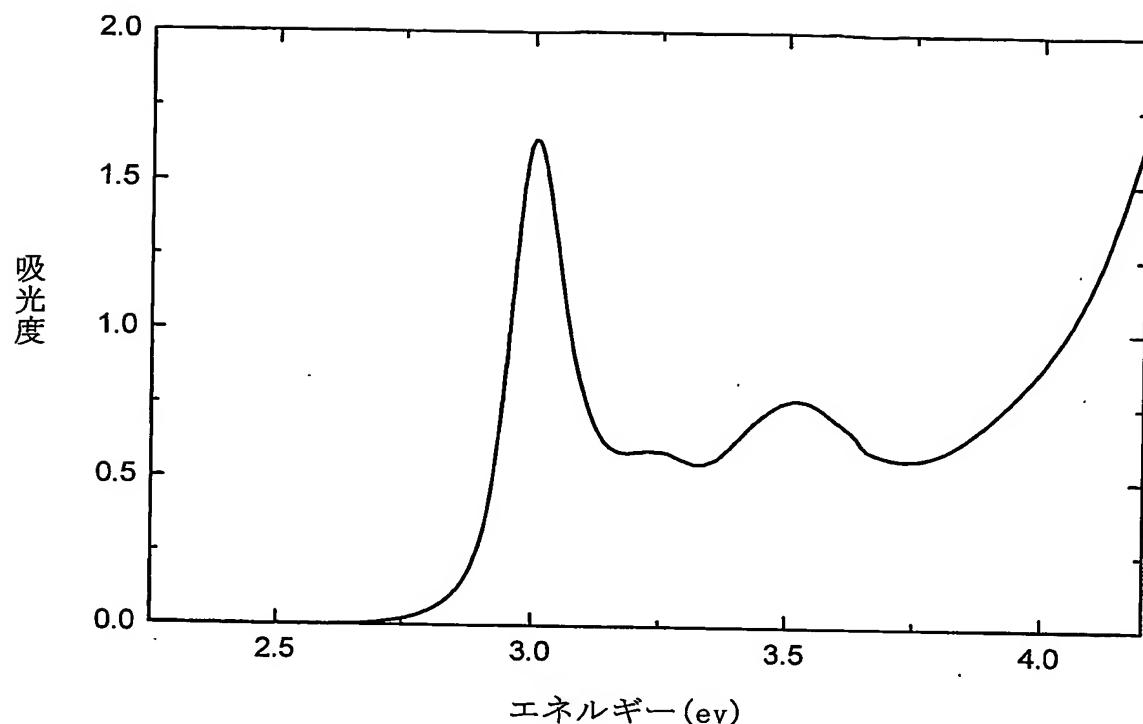
5. 前記第1の元素と前記第2の元素が異なる元素であることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の中空多面体微粒子の製造方法。

6. 前記第1の元素がCdであり、前記第2の元素がSeであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の中空多面体微粒子の製造方法。

7. $(CdSe)_{33}$ 又は $(CdSe)_{34}$ の化学式で表される中空多面体微粒子。

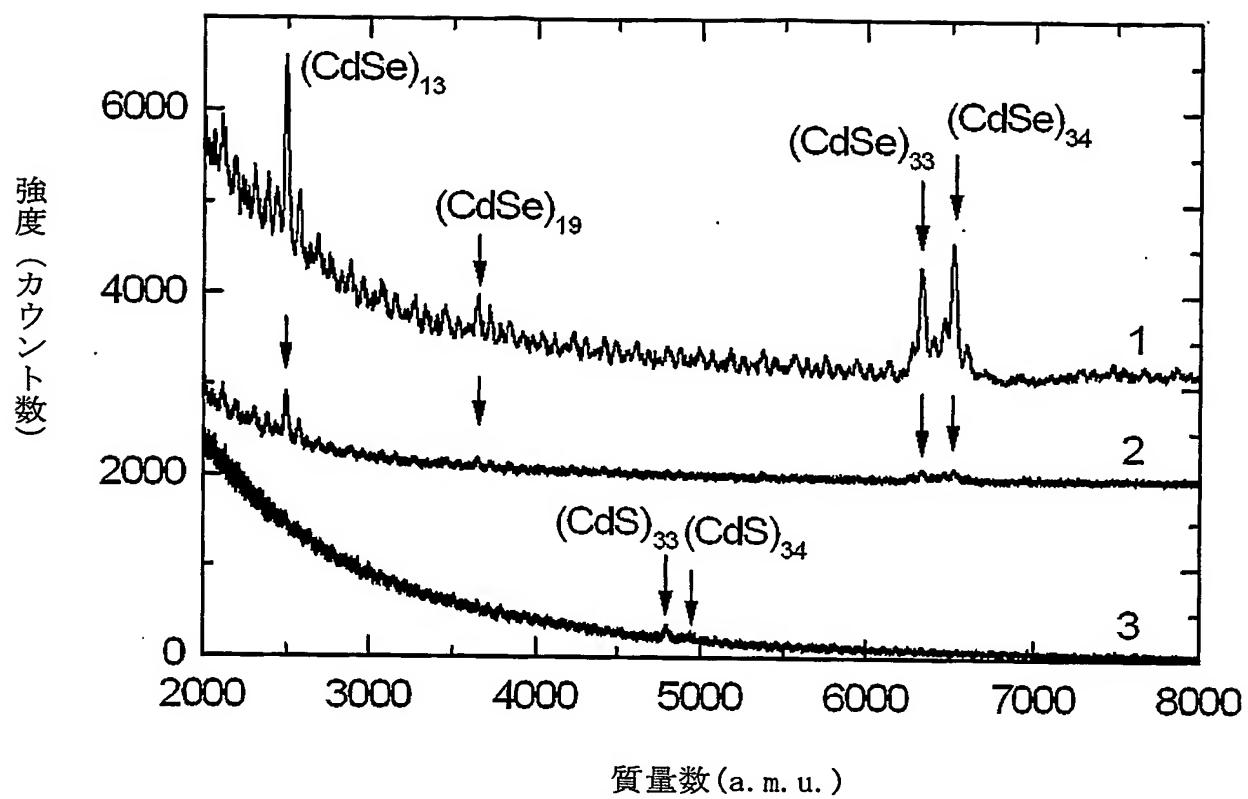
1 / 6

第1図



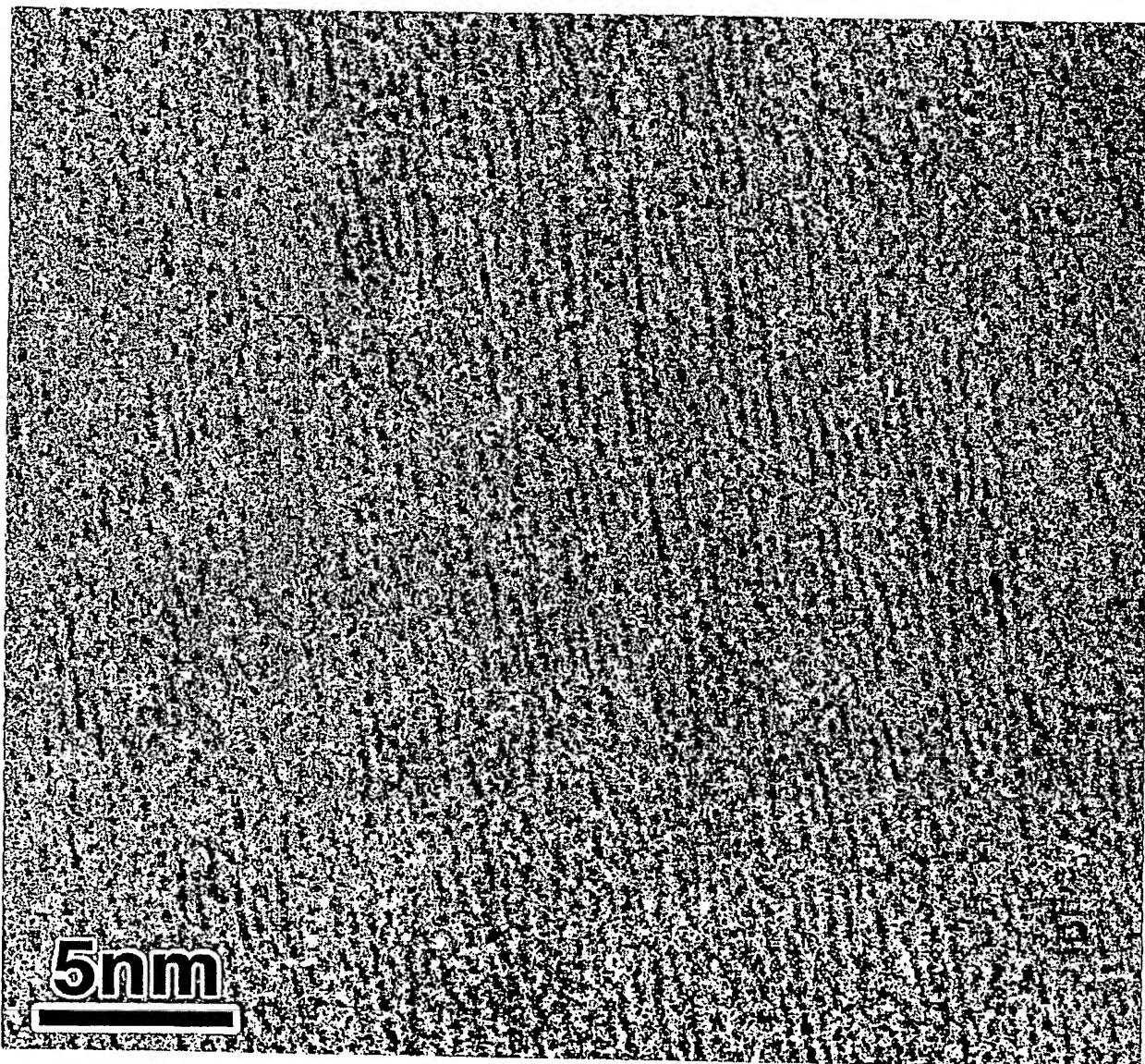
2 / 6

第2図



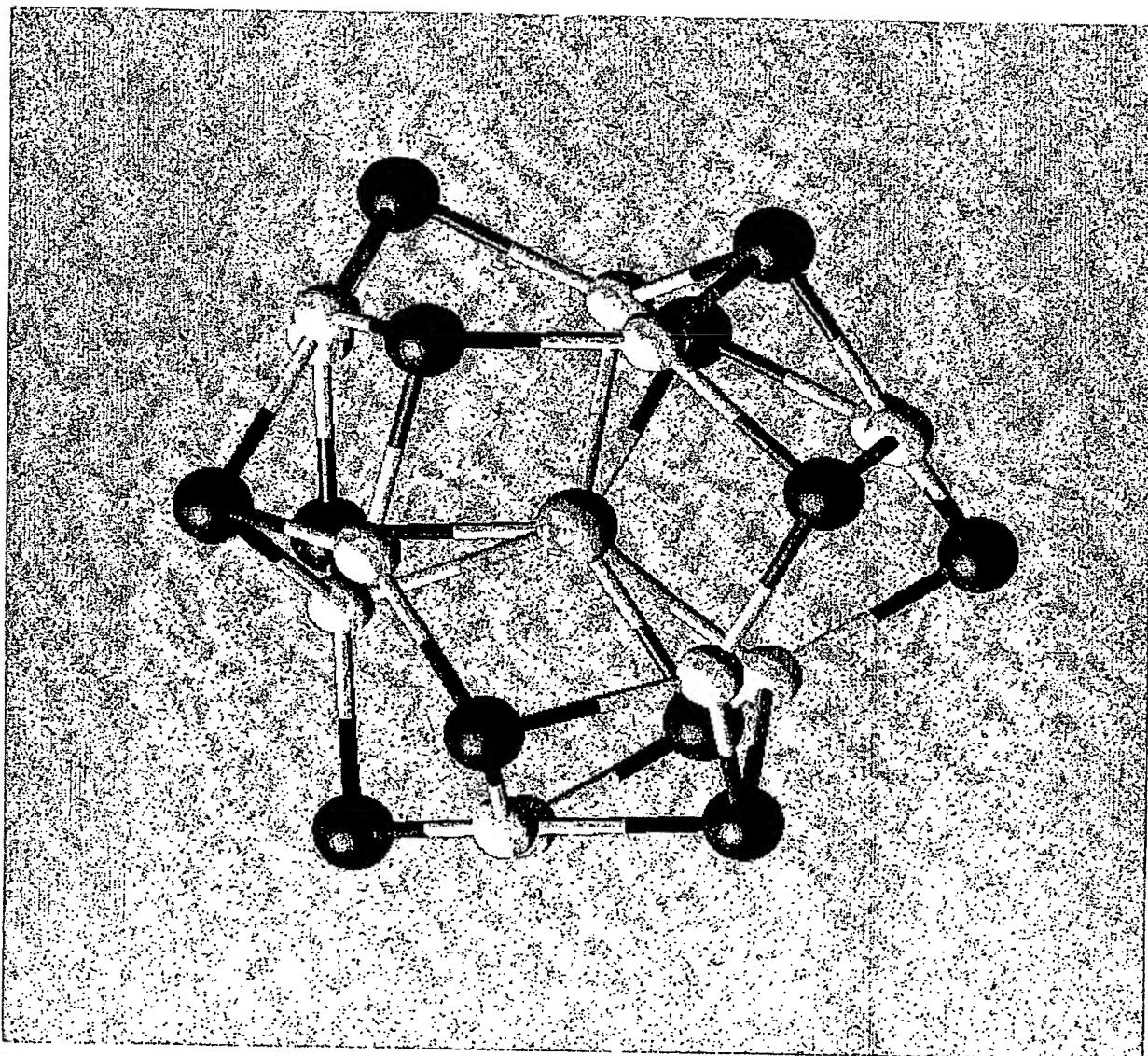
3 / 6

第3図



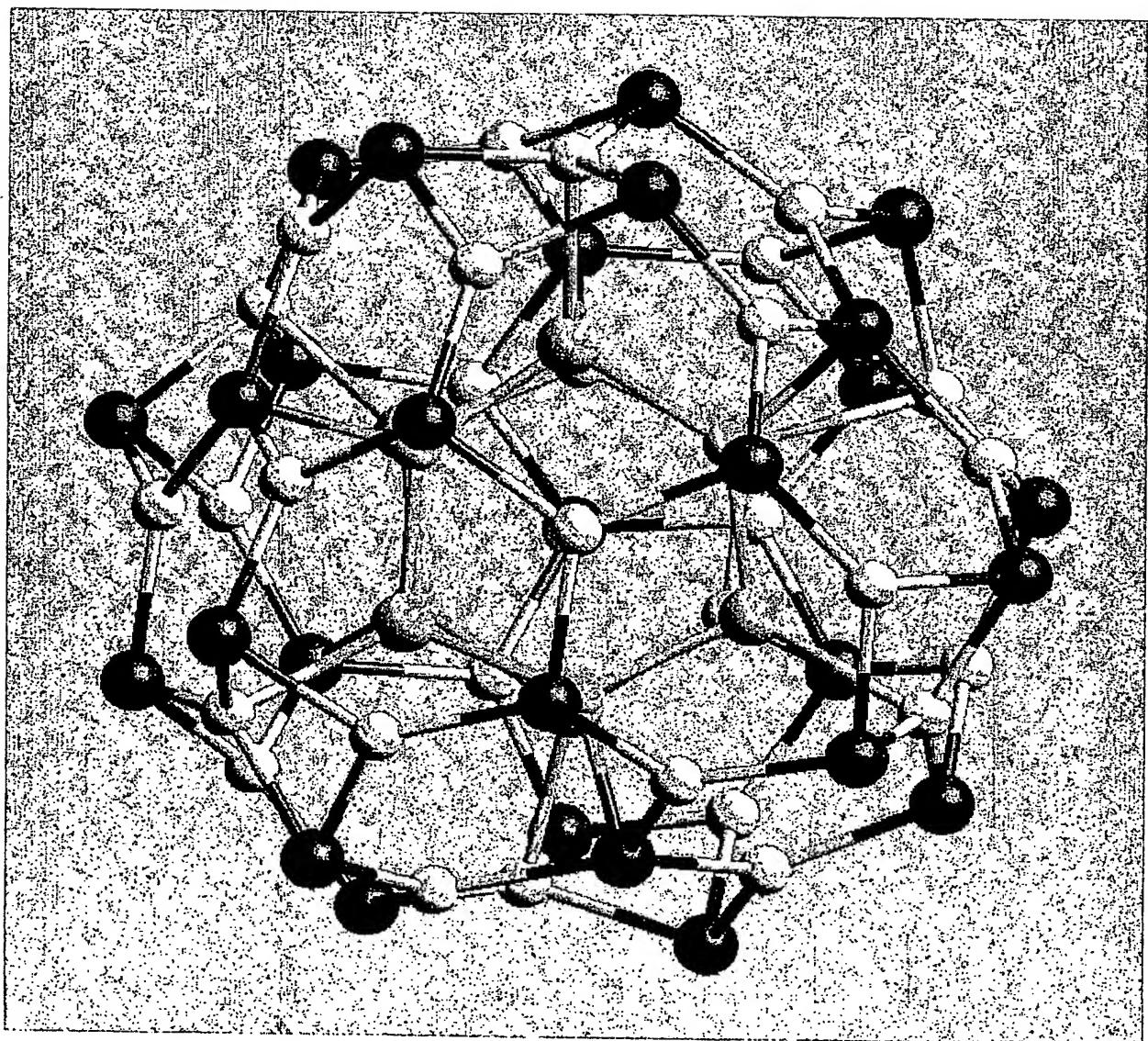
4 / 6

第4図



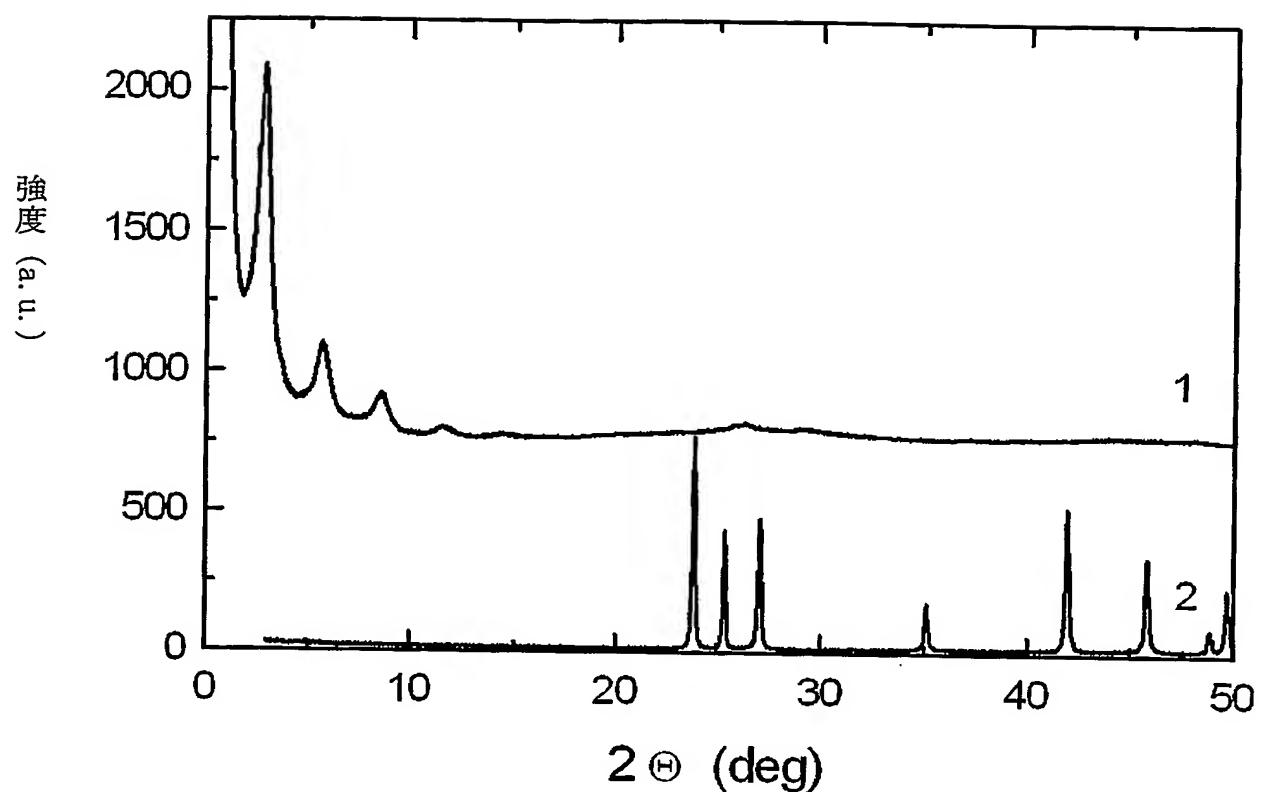
5 / 6

第5図



6 / 6

第 6 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C01B19/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C01B19/00, C01B21/082, B01J13/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-24626 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; examples (Family: none)	1-7
A	JP 6-319986 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; examples & EP 601594 A	1-7
A	JP 2001-26407 A (Fine Ceramics Gijutsu kenkyu Kumiai), 30 January, 2001 (30.01.01), Claims; examples (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2004 (05.04.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' C01B 19/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' C01B 19/00 C01B 21/082 B01J 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-24626 A(三井東圧株式会社)1996. 1. 30 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-319986 A(旭硝子株式会社)1994. 11. 22 特許請求の範囲, 実施例&EP 601594 A	1-7
A	JP 2001-26407 A(ファインセラミックス技術研究組合)2001. 1. 30 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4番 3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大工原 大二

4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416